UEBER EINIGE NEUE DIPHENYLABKÖMMLINGE.

B. G. B. SCHOLTEN.

Diss
Utr.
1916

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548107_0043

63569.

UEBER EINIGE NEUE DIPHENYLABKÖMMLINGE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT ZU
GÖTTINGEN □ □ □ VORGELEGT VON

B. G. B. SCHOLTEN
AUS TERWOLDE IN HOLLAND.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

HAARLEM 1915.
DRUCK VON JOH. ENSCHEDE & ZONEN.

Angenommen
von der mathemathisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 16 Juni 1915.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

MEINER LIEBEN BRAUT.

Vorliegende Arbeit wurde im Allgemeinen chemischen Institut zu Göttingen von Januar 1914 bis Ostern 1915 auf Veranlassing und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Borsche ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis Herrn Prof. Dr. W. Borsche für die mannigfaltigen wissenschaftlichen Anregungen und für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

A. THEORETISCHER TEIL . . . . . 1—19

B. EXPERIMENTELLER TEIL 20

I. Ueber die Darstellung von o-Oxydiphenylderivaten 20

1) 5-Nitroso-2-oxydiphenyl; Phenylchinonoxim 20

2) Benzoylphenylchinonoxim 20

3) 5-Nitro-2-oxydiphenyl 21

4) 5-Benzolazo-2-oxydiphenyl 22

5) 3, 5-Dibenzolazo-2-oxydiphenyl 22

6) 5-Amido-2-oxydiphenyl 23

7) Phenylbenzochinon 24

8) 3, 5-Dinitro-2-oxydiphenyl 24

9) Toluolsulfonsäureester des 3, 5-Dinitro-2-oxydiphenyls . 25

10) Phenyläther des o-Oxydiphenyls 26

11) 3-Phenylsalicylsäure 26

12) Versuch, 5-Brom-2-oxydiphenyl herzustellen 27

13) Versuch, 3, 5-Dibrom-2-oxydiphenyl herzustellen. . . . 27

II. Ueber o, o′-Diphenylderivate 29

14) 2, 2′-Dioxy-5, 5′-dinitroso-diphenyl; s-Dichinoyldioxim . 29

15) 5, 5′-Dibenzolazo-2, 2′-dioxydiphenyl 30

16) 2, 2′-Dioxy-5, 5′-diamidodiphenyl 31

17) Dichinon 32

18) 2, 2′-Dioxy-5, 5′-dinitrodiphenyl 32

19) 3, 5, 3′, 5′-Tetranitro-2, 2′-dioxydiphenyl 33

20) 3, 5, 3′, 5′-Tetranitro-2, 2′-dioxydiphenyl und p-Toluolsulfochlorid 33

21) 3, 5, 3′, 5′-Tetranitro-2, 2′-dioxydiphenyl und PCl_5 . . 33

22) Versuch zur Darstellung von 2, 2′-Dioxydiphenyl-3,3′ dicarbonsäure 34

Seite

III. Ueber Derivate des p, p'-Dioxydiphenyls 35

23) 3, 5, 3', 5'-Tetranitro-4, 4'-dioxyphenyl 35

24) 3, 5, 3', 5'-Tetranitro-4, 4'-dioxydiphenyl-di-p-toluolsulfonester 35

25) Nitrierung des 4, 4'-Dichlordiphenyls: 2, 2'-Dinitro-4, 4'-dichlordiphenyl 36

26) 4, 4'-Dijoddiphenyl 37

27) 4, 4'-Dijoddiphenyl und Salpetersäure 38

28) 4, 4'-Dicyandiphenyl 38

IV. Derivate des m, m'-Dioxydiphenyls mit beweglichem Chlor 39

29) 3, 3'-Dichlordiphenyl 39

30) 6, 6'-Dinitro-3, 3'-dichlordiphenyl 39

31) 4, 6, 4', 6'-Tetranitro-3, 3'-dichlordiphenyl 39

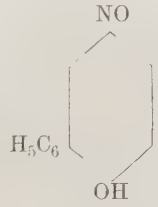
32) 3, 3'-Dianilido-4, 6, 4', 6'-tetranitrodiphenyl 40

33) 3, 3'-Diamido-4. 6, 4', 6'-tetranitrodiphenyl 41

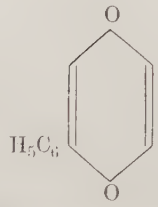
THEORETISCHER TEIL.

Ueber einige neue Diphenylabkömmlinge.

W. Borsche [1]) beschreibt in seiner Arbeit „Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollösungen", u. a. folgende Diphenylderivate: Nitrosooxydiphenyl



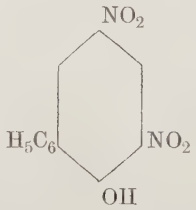
Phenylchinon



Zur Herstellung des Nitrosooxydiphenyls ging er vom Nitrosophenol aus, das er in alkalischer Lösung mit Diazobenzolchlorid behandelte, wobei die intermediär gebildete labile Azoverbindung unter Stickstoffentwicklung Nitroso-o-oxydiphenyl

[1]) Ann. 312, 211 [1900].

gab. Durch Reduktion erhielt er daraus die entsprechende Amidoverbindung, die dann durch Oxydation, analog wie p-Amidophenol Chinon gibt, in Phenylchinon übergeführt wurde. Da die Ausbeute an Nitroso-oxydiphenyl nach der oben beschriebenen Methode nur ziemlich gering ist, so war es von Interesse, zu untersuchen, ob man nicht befriedigendere Resultate erzielen könnte, falls man direkt vom o-Oxydiphenyl ausging. W. Borsche [1]) hat auch o Oxydiphenyl nach den Angaben von Graebe und Schestakow [2]) aus Anthranilsäure dargestellt. Doch sind die Ausbeuten an Oxydiphenyl so gering, dass er es nicht als Ausgangsmaterial für die Bereitung von Nitroso-oxydiphenyl benutzen konnte, sondern er sich damit begnügen musste, daraus durch Nitrieren das 2-Oxy-3, 5-dinitrodiphenyl



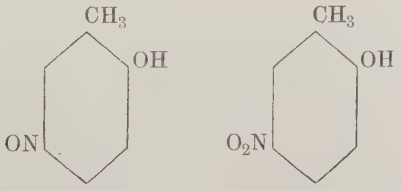
darzustellen. Diese Verbindung erwies sich als identisch mit dem aus Nitrosooxydiphenyl erhaltenen 2-Oxy-3, 5-dinitrodiphenyl, wodurch bewiesen wurde, dass letzteres tatsächlich ein Derivat des Orthooxydiphenyls war.

Da jetzt o-Oxydiphenyl technisch aus Teer gewonnen wird, und käuflich zu haben ist, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. Borsche obige Versuche nachgeprüft und durch einige neue vermehrt, die vor allem die Darstellung von 2-Chlor-3, 5-dinitrodiphenyl zum Ziele hatten. Zum Vergleich untersuchte ich dann auch das Verhalten des

1) Ann. 312, 225 [1900].
2) Ann. 284, 317 [1894].

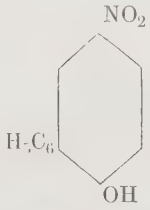
jetzt ebenfalls bequem zugänglichen o, o′-Dioxydiphenyls (o, o′-Diphenols) unter denselben Bedingungen und bemühte mich schliesslich, meine Arbeit nach Möglichkeit abzurunden, indem ich sie auf einige p, p′- und m, m′-Disubstitutionsprodukte des Diphenyls ausdehnte.

Beginnen möchte ich die Besprechung meiner Versuche mit den von mir näher untersuchten o-Oxydiphenylderivaten. Ich habe zunächst eine bessere Darstellungsmethode ausgearbeitet für das von W. Borsche [1]) bereits dargestellte Nitroso-oxydiphenyl und seine direkten Abkömmlinge. Die zuerst von mir angewandte Methode von Wallach und Walker [2]) führte zu unbefriedigendem Resultate, da ich das Nitroso-oxydiphenyl auf diesem Wege nur in sehr unreiner Form erhielt. Dagegen gelang es mir auf folgende Weise, diesen Körper in reiner Form und in sehr befriedigender Ausbeute zu erhalten. Das Oxydiphenyl wurde in Eisessig gelöst, abgekühlt und mit einer wässerigen Lösung von Natriumnitrit versetzt. Wie es zu erwarten war, erwies sich der so erhaltene Körper als identisch mit dem von W. Borsche [3]) aus Nitrosophenol und Diazoniumchlorid erhaltenen 2-Oxy-5-nitrosodiphenyl. Borsche und Berkhout [4]) haben Nitroso-o-kresol mit Ferricyankalium zur entsprechenden Nitroverbindung oxydiert



1) l. c. 2) Ber. 17, 399 [1884].
3) l. c. 4) Ann. 330, 95 [1904].

Versuche von W. Borsche in gleicher Weise aus dem Nitrosooxydiphenyl das Nitrooxydiphenyl darzustellen, blieben erfolglos. Da mir grössere Mengen der Nitrosoverbindung zur Verfügung standen, unterwarf ich sie nochmals der gleichen Behandlung und fand, dass die Nitroverbindung

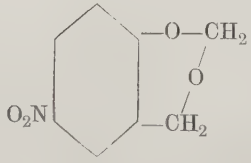


sich bei hinreichend langem Kochen der Reaktionsmischung in guter Ausbeute bildet. Sie erwies sich als identisch mit dem von W. Borsche auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation der Nitrosoverbindung mit ganz verdünnter Salpetersäure dargestellten Mononitro-o-oxydiphenyl.

W. Borsche und Berknout haben in ihrer des öfteren angeführten Arbeit gefunden, dass p-Nitrophenole mit Formaldehyd und Schwefelsäure in einer neuartigen Weise reagieren. Da diese Reaktion noch nicht allgemein bekannt sein dürfte, so sei sie hier am einfachsten Falle, dem p-Nitrophenol, etwas näher besprochen. Sie verläuft nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 O_3 N + 2 CH_2 O = C_8 H_7 O_4 N + H_2 O.$$

Wie die oben genannten Forscher experimentell festgestellt haben, ist dem Körper $C_8 H_7 O_4 N$ folgende Konstitution zuzuschreiben:



Aus wohlbegründeten Analogieschlüssen wird die intermediäre Bildung eines o-Oxybenzylalkohols, entstanden aus gleichen Molekülen Formaldehyd und p-Nitrophenol angenommen. Ein zweites Molekül Formaldehyd verbindet sich mit diesem zu dem zyklischen Acetal. Da ich bei meinem Nitrooxydiphenyl die gleiche gegenseitige Stellung der Substituenten hatte, so war bei der Behandlung mit Formaldehyd und Schwefelsäure ein analoger Reaktionsverlauf zu erwarten. Jedoch haben sich meine Erwartungen nicht erfüllt, eine Reaktion trat zwar ein, aber es gelang mir nicht, dabei ein wohl charakterisiertes Produkt herauszuarbeiten. Es ist wohl anzunehmen, dass die in Orthostellung zum Hydroxyl stehende Phenylgruppe eine schädigende Wirkung auf die Reaktion hat.

W. Borsche hat ferner Nitrosooxydiphenyl mit Zinn und Salzsäure zur entsprechenden Amidoverbindung reduziert. Da diese Methode durch das Entfernen des Zinns zeitraubend und unbequem ist, habe ich die Reduktion zuerst nach der Vorschrift von Grandmougin [1]) mit Natriumhydrosulfit durchgeführt. Jedoch erhielt ich dabei unbefriedigende Ausbeuten an Amidophenol. Dieser Befund ist wohl dadurch zu erklären, dass sich in der Hauptsache eine leicht lösliche Sulfaminsäure oder Amidosulfosäure gebildet hatte. Auch Hugo Weil [2]) erhielt bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Hydrosulfit in der Hauptsache die entsprechende Sulfaminsäuren. Ebenso wird auch bei der Reduktion von Phenylhydroxylamin mit schwefliger Säure (eine bekannte Reaktion, die bereits in die chemischen Lehrbücher übergegangen ist) Phenylsulfaminsäure gebildet.

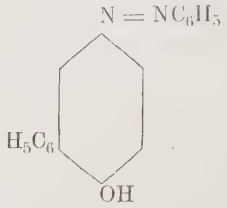
In reiner Form und in guter Ausbeute erhielt ich dagegen

---

1) Ber. 39, 2494 [1906].

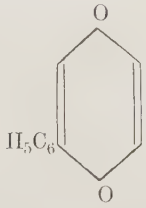
2) C. 1904, 1, 1380; cf. auch C. 1906 II, 37.

die Amidoverbindung, als ich die Azoverbindung aus 1 Mol. Anilin und 1 Mol. o-Oxydiphenyl, 2-Oxy-5-benzolazodiphenyl,

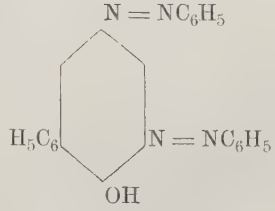


in alkalischer Lösung mit Hydrosulfit behandelte.

Durch Oxydation der Amidoverbindung mit Natriumbichromat und Schwefelsäure erhielt ich Phenyl-chinon



das bereits in analoger Weise von W. Borsche erhalten wurde. Bei der Bildung der oben erwähnten Mono-azoverbindung gelang es mir unter gewissen Bedingungen (s. Experimentellen Teil) eine Disazoverbindung zu isolieren, der ich gemäss den Annahmen über die dirigierende Kraft der Hydroxylgruppe folgende Konstitution

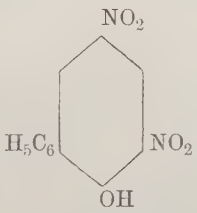


zuschreibe.

Ferner habe ich Orthooxydiphenyl mit Sulfanilsäure, p-Nitra-

nilin und p-Toluidin gekuppelt. Teilweise kristallisieren diese Azoverbindungen ganz gut, aber doch schlechter als die Verbindung aus Anilin. Ich habe deshalb auch für die weiteren Versuche nur die Kuppelung von Anilin mit Oxydiphenyl benutzt.

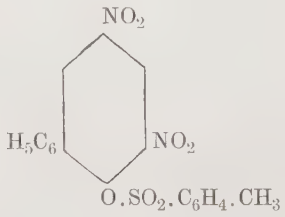
Wie ich in der Einleitung meiner Arbeit schon bemerkt habe, lag mir besonders daran, 2-Chlor-3, 5-dinitrodiphenyl darzustellen. Von Interesse erschien mir diese Verbindung namentlich deswegen, weil man in ihr ebenso wie im 2, 4-Dinitrochlorbenzol ein besonders reaktionsfähiges Chlor erwarten muss. Bevor ich die Wege, die zu dieser Verbindung führen sollten, näher bespreche, möchte ich gleich hier feststellen, dass mir die Darstellung dieses Körpers nicht gelungen ist. Da es leicht möglich ist, z. B. in der Pikrinsäure [1]), das Hydroxyl mit PCl_5 durch Chlor zu ersetzen, oder aus dem 3, 5-Dinitrokresol mit Toluolsulfochlorid die entsprechende Chlorverbindung herzustellen, [2]) ging ich zunächst aus vom 3, 5-Dinitro-2-oxydiphenyl



das beim Nitrieren von o-Oxydiphenyl in guter Ausbeute und reiner Form entsteht. Den Ersatz des Hydroxyls in dieser Verbindung durch Chlor habe ich sowohl mit PCl_5 als auch mit Toluolsulfochlorid versucht. Im ersteren Falle erhielt ich trotz mannigfach variierter Versuchsbedingungen stets das Aus-

1) Jackson und Gazzolon, Am. 23, 334 [1900].
2) Ullmann u. Shrirang M. Sané Ber. 44, 3735 [1911].

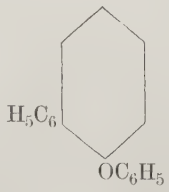
gangsmaterial zurück. Bei Anwendung von Toluolsulfochlorid als Chlorierungsmittel erhielt ich zwar einen neuen Körper, der jedoch chlorfrei war und sich als Toluolsulfosäureester des Dinitro-oxydiphenyls erwies:



In meinem Falle war also die Chlorierung vollständig durch die Ersterbildung zurückgedrängt worden, während sich sonst zwar auch der Ester bildet, aber nur einen geringen Teil der Gesamtausbeute beträgt.

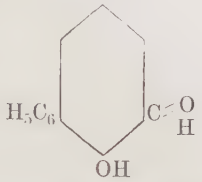
Die verminderte Reaktionsfähigkeit des Hydroxyls gegen Toluolsulfochlorid in der Dinitroverbindung veranlasste mich zu prüfen, wie sich o-Oxydiphenyl selbst bei einigen für Phenole charakteristischen Reaktionen verhielt.

Fritz Ullmann und Paul Sponagel [1]) haben aus Phenolkalium und Brombenzol bei Gegenwart von Kupferbronze den Phenyläther des Phenols darstellen können. In gleicher Weise habe ich den Phenyläther des Orthooxydiphenyls

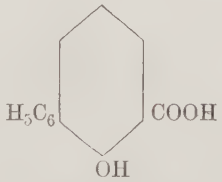


[1]) Ann. 350, 83—107 u. [1906]. Ber. 38, 2211 [1905].

erhalten. 3-Phenylsalicylaldehyd



zu bereiten nach der allgemeinen Methode von Reimer und Tiemann zur Herstellung von Oxyaldehyden aus Phenol und Chloroform ist mir nicht gelungen. Erfolglos blieben auch meine Versuche, Orthooxydiphenyl durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak in Orthophenylanilin überzuführen. Wohl aber gelang es mir, 3-Phenylsalicylsäure (2-Oxydiphenyl-3-carbonsäure)

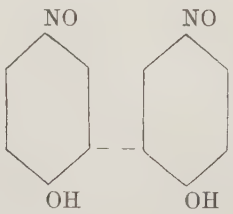


nach Kolbes Methode aus Orthooxydiphenylnatrium und CO_2 herzustellen.

Zum Schluss habe ich, um das Verhalten des Oxydiphenyls auch nach dieser Richtung hin zu studieren, mit demselben Bromierungsversuche vorgenommen. Verwandte ich hierbei in der Absicht, zwei Bromatome einzuführen, auf ein Mol. Phenol 2 Mol. Br_2, so erhielt ich ein unentwirrbares Gemisch von Mono- und Dibromverbindung. Zu verhältnismässig reinem monobromierten Produkt kam ich, falls ich auf 1 Mol. Phenol 1 Mol. Br_2 einwirken liess. Durch weiteres Bromieren der so erhaltenen Monobromverbindung erhielt ich dann auch leidlich reine Dibromverbindung. Beim Behandeln der Monobromver-

bindung mit Salpetersäure verschiedener Stärke gelang es mir in keinem Falle, aus dem flüssigen Monobromoxydiphenyl eine feste Bromnitroverbindung zu erhalten. Stets bildete sich dabei unter Eliminieren des Broms das bekannte 2-Oxy-3, 5-dinitrodiphenyl.

Da jetzt auch o, o'-Dioxydiphenyl technisch zugänglich ist, schien es mir von Interesse, sein Verhalten bei den eben besprochenen Reaktionen mit dem des einfach o-hydroxylierten Diphenyls zu vergleichen. Im allgemeinen habe ich gefunden, dass es sich bei all diesen Reaktionen ganz analog dem Monooxydiphenyl verhält. Man bekommt nur, da das zweite Hydroxyl auch im anderen Benzolkern die Wasserstoffatome lockert, Substitutionen in beiden Benzolkernen. So erhielt ich in derselben Weise wie oben arbeitend beim Nitrosieren das Dinitrosodioxydiphenyl



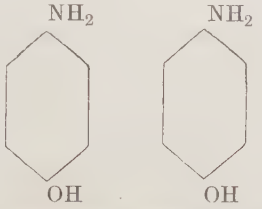
Bei der Reduktion liefert es die entsprechende Diaminoverbindung, die bereits von Diels und Bibergeil [1]) aus der Dinitroverbindung dargestellt worden ist.

Weiter oben habe ich schon ausgeführt, dass sich die Monoaminoverbindung des o-Oxydiphenyls am besten durch die

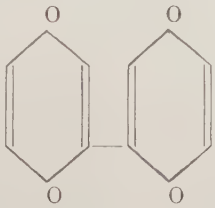
---

1) Ber. 35, 309 [1902].

Reduktion der Azoverbindung darstellen lässt. Diese Beobachtung bewahrheitete sich auch beim o, o′-Diphenolderivat, indem nämlich seine Disazoverbindungen bei der Reduktion mit Hydrosulfit ebenfalls in guter Ausbeute das 2, 2′-Dioxy-5, 5′-diamido-diphenyl



gaben. Die Diaminoverbindung oxydierte ich zu dem von Hale und Robertson [1]) beschriebenen Dichinon.

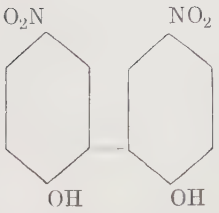


um diesen interessanten Körper auch einmal unter den Händen gehabt zu haben. Was die Kuppelungsprodukte anbelangt, so liess sich eine weitgehende Ähnlichkeit der Derivate des o-Oxydiphenyls mit dem des o, o′-Diphenols feststellen. Wohl kristallisiert und gut definierbar war auch hier wieder vor allem das Produkt aus diazotiertem Anilin. Zwar habe ich auch Kuppelungsversuche angestellt mit Sulfanilsäure, p-Nitranilin und p-Toluidin, aber das schlechte Kristallisationsvermögen dieser Körper veranlasste mich, nicht weiter in dies Gebiet einzudringen.

5, 5′-Dinitro-2, 2′-dioxydiphenyl

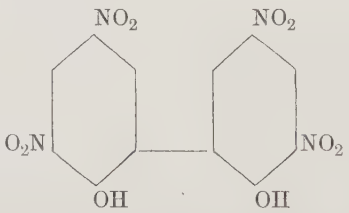
---

1) Am. 39, 692 [1908].



erhielten Diels und Bibergeil durch vorsichtiges Nitrieren von o, o′-Dioxydiphenyl bei niederer Temperatur. Die Oxydation meiner Dinitrosoverbindung mit Wasserstoffsuperoxyd — Ferricyankalium erwies sich in diesem Falle als ungeeignet — führte auch zu der Dinitroverbindung.

In derselben Weise wie Monooxydiphenyl habe ich auch o, o′-Diphenol nitriert und zwar durch Lösen des Phenols in Eisessig und Versetzen der Lösung mit konzentrierter Salpetersäure. Das so erhaltene Tetranitrodiphenol.



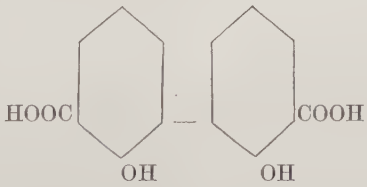
erwies sich als identisch mit dem von Diels und Bibergeil dargestellten Körper. Ein Versuch in dieser Verbindung eine oder beide Hydroxylgruppen durch Chlor zu ersetzen mittels Toluolsulfochlorid blieb erfolglos. Ich bekam dabei nicht einmal einen Mono- oder Ditoluolsulfosäureester, sondern gewann trotz wiederholter Abänderung der Versuchsbedingungen das Ausgangsmaterial stets unverändert zurück.

Da nun bis dahin alle meine Versuche, ein Tetranitro-o, o′-dichlordiphenyl mit beweglichem Chlor herzustellen, ohne Erfolg geblieben waren, versuchte ich es aus dem noch unbekannten o, o′-Dichlordiphenyl zu machen. Dazu bereitete ich

zuerst o-Chlorjodbenzol [1]) aus Orthochloranilin nach der bekannten Sandmeyerschen Reaktion. [2]) Ullmann [3]) kondensierte m-Chlorjodbenzol und einige andere Verbindungen, die Chlor und Jod neben einander enthalten, mittels Kupferbronze und fand dabei, dass stets nur das Jod eliminiert wurde. So erhitzte auch ich mein o-Chlorjodbenzol mit Kupferbronze und hoffte so o, o′-Dichlordiphenyl zu bekommen nach der Gleichung:

Aber die Ausbeute am Kondensationsprodukt war dabei so schlecht, dass ich auf die Durchführung meines Planes verzichten musste.

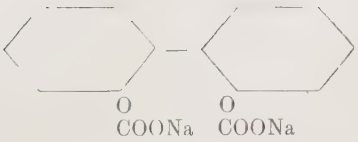
Schliesslich habe ich noch die Disalicylsäure (2, 2′-Dioxydiphenyl—3, 3′-dicarbonsäure)



darzustellen versucht, leider ohne Erfolg. Die Bedingungen bei dem Darstellungsversuch waren zunächst dieselben wie bei der 3-Phenylsalicylsäure; dabei schien sich aber nur diphenylkolensaures Natrium

---

1) Journ. pract. Chem. (2) 61, 321 [1900].
2) Ann. 176, 43 [1875].
3) Ann. 332, 54 [1904].



gebildet zu haben; denn beim Ansäuren bildete sich unter starker Kohlensäureentwicklung das Ausgangsmaterial zurück. In der Hoffnung, die Einwanderung der CO_2-Gruppe in den Kern durch Erhöhen der Temperatur erzwingen zu können, habe ich das primäre Reaktionsprodukt im Einschmelzrohr auf 245° erhitzt. Jedoch konnte ich auch unter diesen Umständen keine Disalicylsäure herausarbeiten.

Beim Nitrieren des o, o′-Dioxydiphenyls entsteht eine Tetranitroverbindung, in der die beiden Nitrogruppen in jedem Kern in Ortho- und Parastellung zu der Hydroxylgruppe stehen. Das Isomere mit ausschliesslich o-ständigen Nitrogruppen

gewinnt man, wenn man p, p′-Dioxydiphenyl nitriert, wie schon Kunze [1]) angibt. Nun sagt Kunze weiter, [2]) dass dieses Tetranitrodioxydiphenyl auch direkt durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Benzidin entsteht. Genauere Angaben, wie er es gemacht hat, fehlen aber. Ich habe es durch einfache Einwirkung von Salpetersäure auf Benzidin nicht herstellen können. Wohl aber gelang mir das durch Diazotieren von Benzidin in stark salpetersaurer Lösung.

---

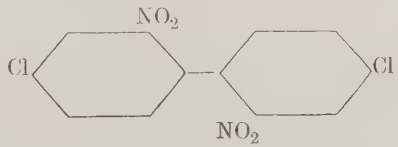
1) Ber. 21, 3333; 3532 [1888].

2) Ann. 207, 335 [1881].

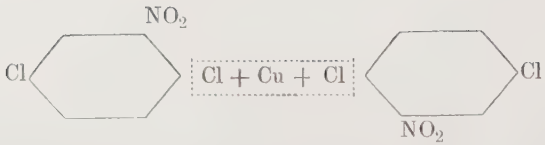
Obgleich p-Toluolsulfochlorid mit Tetranitro-o, o′-dioxydiphenyl nicht reagiert hatte, habe ich es doch auch auf die Tetranitro-p, p′-dioxyverbindung einwirken lassen. Das Reaktionsprodukt habe ich, nach wiederholtem Umkristallisieren aus Eisessig, analysiert. Die erhaltenen Werte deuteten darauf hin, dass hier anders wie beim Tetranitro-o, o′-dioxydiphenyl ein Ditoluolsulfosäureester entstanden war. Tetranitro-p-dichlordiphenyl mit reaktionsfähigem Chlor konnte ich daneben nicht nachweisen. Ich versuchte infolgedessen dieses auf anderem Wege zu gewinnen, nämlich durch Nitrieren von p, p′-Dichlordiphenyl

das sich leicht nach der bekannten Methode von Sandmeyer aus Benzidin darstellen lässt.

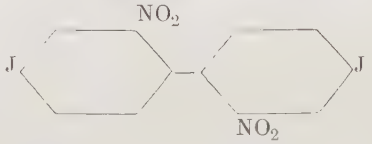
Als ich auf dieses unter den verschiedensten Bedingungen Salpesersäure einwirken liess, erhielt ich stets — selbst als ich den Körper mit einem heissen Gemisch von konzentrierter Salpetersäure (S. G. 1, 52) und Schwefelsäure mit 50 % Anhydridgehalt behandelte — eine Dinitroverbindung, und zwar das 2, 2′-Dinitro-4, 4′-dichlordiphenyl



denn dieselbe Verbindung bekam ich auch durch Kondensation von Nitro-p-dichlorbenzol mit Kupferbronze nach der Methode von Ullmann.

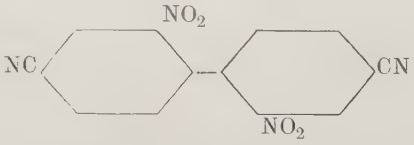


Im Anschluss an diese Versuche habe ich auch noch das Verhalten des p, p′-Dijoddiphenyls und des p, p′-Dicyandiphenyls, die beide ebenfalls leicht aus Benzidin gewonnen werden können, gegen hoch konzentrierte Salpetersäure untersucht. Dem Verhalten der Dichlorverbindung entsprechend hätte p, p′-Dijoddiphenyl folgendes Dinitrodijoddiphenyl



ergeben sollen. Unter den angewandten Versuchsbedingungen wurde jedoch glatt Jod abgespalten, und es entstand ein Gemisch nitrierter Diphenyle, das ich nicht weiter untersucht habe.

Bei der Nitrierung des p, p′-Dicyandiphenyls hoffte ich, o, o′-Dinitro-p, p′-dicyandiphenyl



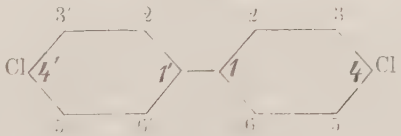
zu erhalten, das W. Borsche [1]) und Makaroff nach bisher noch unveröffentlichten Versuchen aus 2 Mol. 3-Nitro-4-brombenzonitril

[1]) Privatmitteilung von Herrn Prof. W. Borsche.

nach dem Verfahren von Ullmann nur in sehr schlechter Ausbeute bekamen. Es gelang mir aber nicht, die Verbindung abzusondern.

Im 4, 4'-Dicyanbenzol ist durch seine Bildung aus diazotiertem Benzidin die Stellung der CN-Gruppen im Molekül festgelegt. Es erwies sich als identisch mit dem Dicyandiphenyl von Doebner [1]). Dieser hat Diphenyl sulfuriert und das Kaliumsalz der entstandenen Disulfosäure mit KCN zur Dicyanverbindung umgesetzt. Da bei diesem Verfahren die Stellung der CN-Gruppen zweifelhaft bleibt, wird erst durch meinen Befund die Konstitution des Doebnerschen Körpers festgelegt.

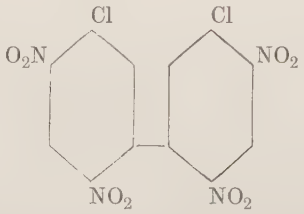
Die Versuche vom p, p'-Dichlordiphenyl, zu einem Polynitrodichlordiphenyl mit reaktionsfähigem Chlor zu gelangen, waren gescheitert an dem Umstande, dass beim Eintritt der Nitrogruppen der dirigierende Einfluss des Benzolringes, der die NO_2-Gruppen nach 2, 4 oder 6 treibt, dem Einfluss der Chloratome, der sie nach 3 oder 5 weist, überlegen ist.



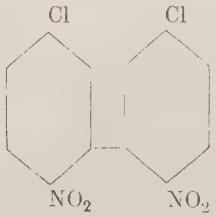
Es war aber zu hoffen, dass ich Verbindungen mit der gewünschten gegenseitigen Stellung von Chlor und NO_2 bekommen würde, wenn Benzolring und Chlor nach denselben Stellen des Moleküls dirigierten, d. h. wenn ich m, m'-Dichlordiphenyl

1) Ann. 172, 116 [1874].

mit Salpetersäure behandelte: und das war in der Tat der Fall. Diese Verbindung stellte ich her genau wie ULLMANN [1]) durch Erwärmen von m-Chlorjodbenzol mit Kupferbronze. Und als ich es bei Anwesenheit eines starken Ueberschusses von konzentrierter Schwefelsäure mit höchst konzentrierter HNO_3 nitrierte, erhielt ich das lang gesuchte Produkt mit reaktionsfähigem Chlor, 3, 3′-Dichlor-4, 6, 4′, 6′-tetranitrodiphenyl



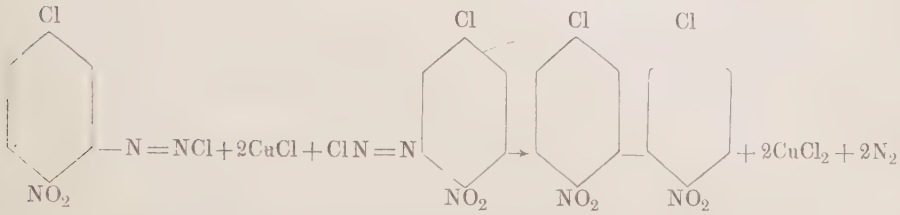
in schönen, schwach gelb gefärbten Blättchen. Nitrierte ich dagegen das m, m′-Dichlordiphenyl ohne Anwendung von Schwefelsäure, so erhielt ich stets das von F. ULLMANN und W. RUSSEL-FORGAN [2]) bereits dargestellte 3, 3′-Dichlor-6, 6′-dinitrodiphenyl



---

[1]) Ann. 332, 54 [1904].
[2]) Ber. 34, 3804 [1901].

Diese Forscher haben die Verbindung dargestellt durch Behandeln der Diazoverbindung des 3-Chlor-6-nitranilins mit Cuprochlorid:



Wie zu erwarten war, liess sich die Dinitroverbindung durch Lösen in konzentrierter H_2SO_4 und Behandeln mit konzentrierter HNO_3 zu der bereits oben beschriebenen Tetranitroverbindung weiter nitrieren. Um zu beweisen, dass in dieser Verbindung das Chlor beweglich war, behandelte ich sie mit Anilin und Ammoniak, um das Chlor durch einen Anilinrest bezw. Amidogruppe zu ersetzen.

Dieses glückte mir in der Tat. Durch den Anilinrest lässt sich das Chlor schon bei Wasserbadtemperatur ersetzen. Der Eintritt der Amidogruppe wurde durch Erhitzen im Einschmelzerohr auf 110° erzwungen.

Das Verhalten des Tetranitro-m, m′-dichlordiphenyls rechtfertigte also die auf diesen Körper gesetzten Hoffnungen. Auch die anfänglichen Misserfolge bei den Darstellungsversuchen des o, o′-Dichlor- und p, p′-Dichlortetranitrodiphenyls möchte ich nicht als unbefriedigend bezeichnen; denn die dabei gesammelten Erfahrungen geben reichhaltige Aufschlüsse über das Verhalten der von mir studierten Diphenylderivate.

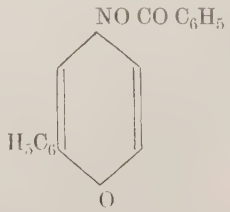
EXPERIMENTELLER TEIL.

I. Darstellung von o-Oxydiphenylderivaten.

5-Nitroso-2-oxydiphenyl.[1])

4,2 gr. o-Oxydiphenyl wurden gelöst in 100 ccm Eisessig, die Lösung verdünnt mit 80 ccm Wasser und in Eis gekühlt. Unter Rühren wurde nun eine Lösung von 2 gr Natriumnitrit in 20 ccm Wasser zugegeben. Die Lösung färbte sich rotbraun. Nach einiger Zeit kristallisierte die Nitrosoverbindung aus. Sie wurde abgesaugt, gewaschen mit einem Gemisch von einem Teil Eisessig auf zwei Teile Wasser und schliesslich nur mit Wasser und nach dem Trocknen auf Ton direkt für die folgenden Versuche verwendet.

Benzoylphenylchinonoxim.



[1]) Ann. 312, 217 [1900].

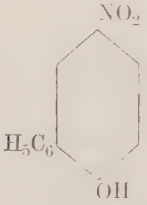
1,5 gr Nitrosooxydiphenyl wurden in absolutem Alkohol gelöst, eine Lösung von 0,16 gr Natrium in 10 ccm Alkohol hinzugefügt und hierauf 1,15 gr Benzoylchlorid. Die Benzoylverbindung schied sich als ein dunkelgelber Niederschlag ab. Dieser wurde abgesaugt und umkristallisiert aus Chloroform + Alkohol, woraus er in braungelben Blättchen vom Schmp. 175 erhalten wurde.

0,2271 gr Subst.: 0,6257 gr CO_2, 0,0908 gr H_2O

$C_{19}H_{13}O_3$ N. Ber. C 75,28 H 4,47

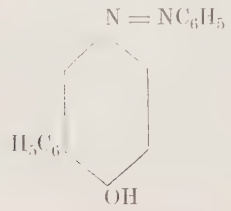
Gef. C 75,20 H 4,32

5-Nitro-2-oxydiphenyl



4 gr 5-Nitroso-2-oxydiphenyl wurden gelöst in 100 ccm Kalilauge von 5 % und die Lösung versetzt mit einer Lösung von 25 gr Ferricyankalium in 100 ccm 5 %iger Kalilauge. 2 Stunden habe ich dann auf freier Flamme erhitzt, erkalten gelassen und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann mit Äther ausgeschüttelt, der ätherischen Lösung mit 5 %iger Kalilauge die entstandene Nitroverbindung entzogen und nun mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus 30 %igem Alkohol bildete sie schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 128°, wie Borsche angegeben hat.

5-Benzolazo-2-oxydiphenyl



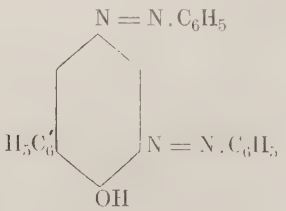
2 gr Anilin wurden gelöst in 6 ccm rauchender Salzsäure, die auf 20 ccm verdünnt war, und diazotiert mit einer Lösung von 1,5 gr Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Die Lösung wurde tropfenweise unter starkem Rühren zu einer Lösung von 3,4 gr Oxydiphenyl in 3 gr Ätznatron, gelöst in 70 cmm Wasser, gegeben. Dabei entstand ein Niederschlag, den man aber beschränken kann, wenn man sehr verdünnte Lösungen nimmt. Dieser Niederschlag wurde abgesaugt und in das Filtrat ein Kohlensäurestrom eingeleitet, bis der entstehende Niederschlag vollkommen zu dem Boden des Becherglases sank und die darüber stehende Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt war. Er wurde abfiltriert und umkristallisiert aus Eisessig, wobei sich gelbe Nadeln vom Schmp. 93—95° abschieden.

0,1980 gr Subst.: 18 ccm N bei 750 mm u. 20°

$C_{18}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,22

Gef. N 10,22

3, 5-Dibenzolazo-2-oxydiphenyl



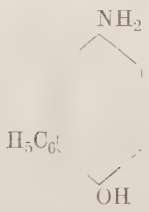
Der gleich bei der Kuppelung entstandene Niederschlag wurde aus Eisessig umkristallisiert und die ausgeschiedenen braungelben Nadeln vom Schmp. 157° analysiert. Eine Stickstoffbestimmung ergab dabei:

0,1241 gr Subst.: 16,2 ccm N bei 740 mm u. 15°

$C_{24}H_{18}ON_4$ Ber. N 14,80

Gef. N 14,77

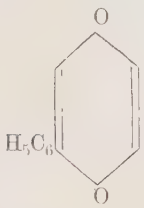
5-Amido-2-oxydiphenyl



12 gr. Nitrosooxydiphenyl wurden gelöst in 240 cm. Wasser unter Zusatz von 30 gr. Kristallsoda. Diese Lösung wurde heiss versetzt mit einer heissen konzentrierten Lösung von 12 gr. Natriumhydrosulfit. Sie entfarbte sich sofort, und schon in der Hitze fing die Amidoverbindung an, sich auszuscheiden. Ich reinigte sie dadurch, dass ich sie in Schwefelsäure löste und aus der Lösung mit Soda ausfällte. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmolz sie in Uebereinstimmung mit den früheren Angaben bei 201°. Die Ausbeute daran war sehr gering.

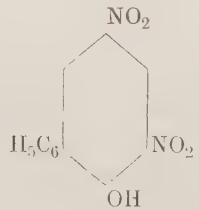
Besser stellt man sie deshalb folgendermassen her: 3,5 gr. der Azoverbindung, entstanden durch Kuppelung von 1 Mol. Anilin und 1 Mol. o-Oxydiphenyl, werden gelöst in Natronlauge. Zu der heissen Lösung setzt man nun eine heisse konzentrierte Lösung von Natriumhydrosulfit, bis zur Entfärbung. Die Amidoverbindung fällt dann in guter Ausbeute aus und hat nach dem Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 201°.

Phenylbenzochinon.



1,5 gr. reines Amidooxydiphenyl wurden gelöst in 2,4 gr. konzentrierter Schwefelsäure, die auf 75 ccm verdünnt war. Diese Lösung wurde in Eis gekühlt und dann zugegeben zu einer Lösung von 1,05 gr. Natriumbichromat in 30 ccm Wasser, die ebenfalls in Eis gekühlt war. Das Phenylbenzochinon fällt aus und bildet nach dem Umkristallisieren aus Ligroin braungelbe Blättchen vom Schmp. 108°.

3, 5-Dinitro-2-oxydiphenyl [1]).

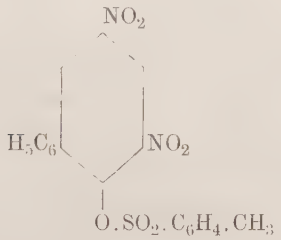


25 gr o-Oxydiphenyl wurden in 250 ccm Eisessig gelöst und mit 150 ccm konzentrierter HNO_3 versetzt. Die Mischung erwärmte sich ziemlich stark, färbte sich braun und begann gelbe Nadeln abzuscheiden, die sie bald ganz erfüllten. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann in Wasser eingetragen, filtriert und aus

[1]) Borsche, Ann. 312, 226 [1900].

Chloroform umkristallisiert. So wurden 32 gr (92 % der Theorie) gelbe glänzende Kristalle erhalten, die den richtigen Schmp. 203—204° zeigten.

2-Oxy-3, 5-dinitrodiphenyl und Toluolsulfochlorid; p-Toluolsulfonsäureester des 3, 5-Dinitro-2-oxydiphenyls.



Es wurden 13 gr 2-Oxy-3, 5-dinitrodiphenyl, 10 gr p-Toluolsulfochlorid und 15 gr Diäthylanilin 4 Stunden auf 85° erhitzt und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure das Reaktionsprodukt abgeschieden. Es stellte sich beim Umkristallisieren desselben heraus, dass keine Chlordinitroverbindung entstanden war, sondern nur der p-Toluolsulfosäureester vom Dinitrooxydiphenyl; dieser Ester bildet nach dem Umkristallisieren aus Chloroform gelbe Nadeln vom Schmp. 127°.

Stickstoffbestimmung:

0,1682 gr Subst.: 9,6 ccm N bei 739 mm u. 16°
0,2051 gr Subst.: 11,4 ccm N bei 749 mm u. 16°

$C_{19}H_{14}O_7N_2S$ Ber. N 6,70
Gef. N 6,48; 6,40

Phenyläther von o-Oxydiphenyl.

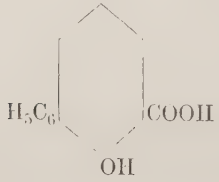
2,8 gr Ätzkali in wenig Wasser wurden mit 16 gr o-Oxydiphenyl in einer Schale zusammengebracht, zur Trockne eingedampft und die entstandene Kaliumverbindung mit 7,8 gr Brombenzol und 0,1 gr Kupfer zusammen 2 Stunden auf 210° erhitzt. Nach Zusatz von Kalilauge habe ich dann mit Wasserdampf das Brombenzol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen und das gelöste Produkt nach dem Verdunsten des Äthers in Vacuo destilliert, und da es danach erstarrte, aus Alkohol umkristallisiert. Er bildete dann weisse Nadeln vom Schmp. 51—52°.

0,2962 Subst.: 0,9484 gr CO_2, 0,1520 gr H_2O

$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,76 H 5,73

Gef. C 87,33 H 5,73

3-Phenylsalicylsäure.



Es wurden 17 gr o-Oxydiphenyl gelöst in 4,5 gr Ätznatron in 6 ccm Wasser. Die Lösung wurde zur Trockene eingedampft und der fein gepulverte Rückstand in eine Retorte

eingefüllt. Bei 130° wurde nun eine halbe Stunde ein trockner Wasserstoffstrom über das feine Pulver geleitet und dann 2 Stunden bei 110° ein trockner Kohlensäurestrom. Die Temperatur wurde nun (im Oelbade) allmählich gesteigert und schliesslich eine Stunde auf 200° konstant gehalten. Nach dem Erkalten wurde der Retorteninhalt in Wasser gelöst und mit Salzsäure behandelt. Es schied sich dann eine feste Substanz ab, die aus Alkohol umkristallisiert wurde. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich glänzende weisse Blättchen ab vom Schmp. 186°. Ausbeute: 20 % der Theorie.

0,1872 gr Subst.: 0,4994 gr CO_2, 0,0756 gr H_2O

$C_{13}H_{10}O_3$ Ber. C 72,86 H 4,71

Gef. C 72,75 H 4,51

Versuche, 5-Monobrom- und 3, 5-Dibrom-o-oxydiphenyl herzustellen:

Zuerst versuchte ich mit berechneten Mengen Brom die Dibromverbindung darzustellen. 3, 4 gr o-Oxydiphenyl wurden in Eisessig gelöst und zu dieser Lösnng 1, 64 gr Natriumacetat zugegeben. Es wurden nun unter Eiskühlung 2 ccm Brom zugesetzt. Als die Bromfarbe verschwunden war, trug ich das Gemisch in viel Wasser ein; es fiel ein schweres gelbliches Oel aus, das ich mit Äther aufnahm und über Chlorcalcium trocknete. Beim Abdestillieren des Äthers bekam ich eine dicke Flüssigkeit, die sich allmählich färbte und schliesslich dunkelbraun wurde, und auch nach längerer Zeit nicht erstarrte. Nach dem Destillieren in Vacuo bleibt sie aber klar. Von dieser klaren Flüssigkeit wurde eine Brombestimmung gemacht.

0,1788 gr Subst.: 0,1648 gr AgBr

Das entspricht einem Bromgehalt von 39,22 %. Die Dibrom-

verbindung würde aber 18 %, die Monobromverbindung 32 % Brom haben. Es war also ein Gemisch von beiden entstanden.

Ich versuchte nun, die Monobromverbindung darzustellen. 3,4 gr o-Oxydiphenyl wurden gelöst in Eisessig, versetzt mit 0,82 gr Natriumacetat und 1 ccm Brom und weiter verfahren wie vorhin. Ich habe das entstandene Produkt schliesslich bei etwa 14 mm destilliert und von dem, was überging zwischen 195 und 198°, Analysen gemacht:

0,2653 gr Subst.: 0,5523 gr CO_2, 0,0890 gr H_2O
$C_{12}H_9O$ Br Ber. C 58,64 H 3,61
Gef. C 56,78 H 3,75

Nach nochmaligem Destillieren:

0,1642 gr Subst.: 0,3595 gr CO_2, 0,0602 gr H_2O
$C_{12}H_9O$ Br Ber. C 58,64 H 3,61
Gef. C 59,7 H 4,1

Eine Brombestimmung derselben Substanz gab folgendes:

0,2274 gr Subst.: 0,1795 gr AgBr,
$C_{12}H_9O$ Br Ber. Br 32,13
Gef. Br 33,59

Es lag also in der Tat noch nicht ganz reines Bromoxydiphenyl vor. Um nun aus der Monobromverbindung die Dibromverbindung zu machen, wurde sie im Bombenrohr einige Stunden mit berechneten Mengen Brom auf 125° erhitzt. Dann wurde aufgearbeitet wie vorhin. Auch diesmal erhielt ich bei der Destillation unter vermindertem Druck ein zähes, gelbliches, nicht erstarrendes Oel, das aber seinem Bromgehalt nach im wesentlichen aus Dibromoxydiphenyl bestand:

0,1636 gr Subst.: 0,1314 gr AgBr.

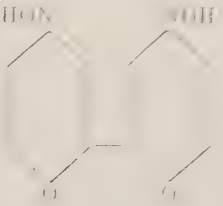
$C_{12}H_8O\,Br_2$ Ber. Br 48

Gef. Br 46,14

Weiter habe ich diese Versuche einstweilen nicht verfolgt.

II. Ueber o, o'-Diphenolderivate.

2, 2 -Dioxy-5, 5 -dinitrodiphenyl
(s-Dichinoyl-dioxim).



23 gr o, o'-Dioxydiphenyl wurden in 300 ccm Eisessig gelöst, mit 150 ccm Wasser verdünnt und versetzt mit einer Lösung von 17,5 gr Natriumnitrit in 100 ccm Wasser unter Eiskühlung. Die Lösung färbte sich rotbraun, und nach kurzer Zeit fiel die Dinitro-oxverbindung aus. Sie wurde mit 50 %igem Essigsäure und 50 %igem Alkohol ausgewaschen, mit Ton getrocknet und ohne weitere Reinigung analysiert.

0,1630 gr Subst.: 0,3475 gr CO_2, 0,0473 gr H_2O

$C_{12}H_8O_4N_2$ Ber. C 58,60 H 3,28

Gef. C 58,14 H 3,24

0,2059 gr Subst.: 0,4417 gr CO_2, 0,0594 gr H_2O

$C_{12}H_8O_4N_2$ Ber. C 58,60 H 3,28

Gef. C 58,50 H 3,23

Stickstoffbestimmung:

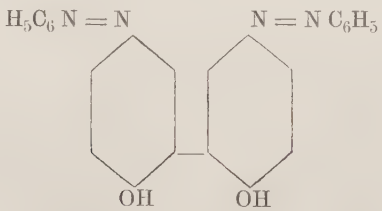
0,1977 gr. Subst.: 19,7 ccm N bei 748 mm u. 18°.

$C_{12}H_8O_4N_2$ Ber. N 11,47

Gef. N 11,30

s-Dichinoyl-dioxim bildet ein gelbbraunes kristallinisches Pulver, das sich beim Erhitzen von etwa 200° an dunkel färbt und bei 227—228° verpufft. Es lösst sich in der 50-fachen Menge siedenden Alkohols; aber anscheinend nicht unverändert, kristallisiert wenigstens weder beim Erkalten noch beim Verdunsten wieder aus. Verdünnte Natronlauge nimmt es mit gelbbrauner Farbe auf, Aceton und Eisessig lösen es auch bei längerem Kochen nur wenig, Benzol und Chloroform gar nicht.

5, 5′-Dibenzolazo-2, 2′-dioxydiphenyl.



Bei der Kuppelung von 2 Mol Diazobenzol mit 1 Mol Dioxydiphenyl wurden 24 gr Anilin mit 70 gr konzentrierter Salzsäure in 250 ccm Wasser und 18 gr Natriumnitrit, gelöst in 120 ccm Wasser, diazotiert. 23,4 gr Dioxydiphenyl wurden gelöst in einer Lösung von 36 gr Ätznatron in 600 ccm Wasser und nun unter Eiskühlung erstere Lösung zu der zweiten zugegeben. Die Lösung färbte sich dunkelbraun. Jetzt wurde so lange Kohlensäure eingeleitet, bis der entstehende Niederschlag sich vollständig absetzte und die Flüssigkeit nur noch ganz schwach gelblich gefärbt war. Dann wurde umkristallisiert aus Eisessig.

Es schieden sich dunkelrote Kristalle ab, die genau bei 184° schmolzen.

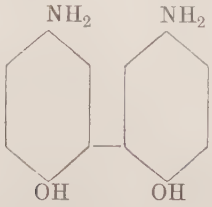
Stickstoffbestimmung:

0,1666 gr Subst.: 21 ccm N bei 750 mm u. 17°

$C_{24}H_{18}O_2N_4$ Ber. N 14,21

Gef. N 14,36

2, 2′-Dioxy 5, 5′-diamidodiphenyl.



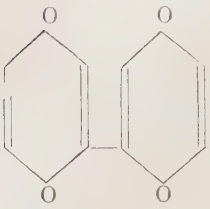
10 gr der eben beschriebenen Disazoverbindung wurden in Natronlauge gelöst. Zu der heissen Lösung setzte ich eine heisse konzentrierte Lösung von Natriumhydrosulfit zu bis zur Entfärbung. Beim Erkalten fiel 2, 2′-Dioxy-5, 5′-diamidodiphenyl in sehr guter Ausbeute aus. Seine Eigenschaften entsprechen den Angaben von Diels und Bibergeil [1]), die es aus 5, 5′-Dinitro-2, 2′-dioxydiphenyl gewannen. Auch Dichinoyldioxim lässt sich zur Diamidoverbindung reduzieren und zwar am besten durch Eintragen in eine Lösung der berechneten Menge $SnCl_2$ in Eisessig-Salzsäure [2]). Es löst sich darin zunächst unter freiwilliger Erwärmung. Beim Erkalten scheidet sich ein Zinndoppelsalz ab. Dies Doppelsalz wird gelöst in heissem Wasser, H_2S eingeleitet, abfiltriert vom Schwefelzinn und das Filtrat im CO_2-Strom eingedampft, bis beim Erkalten Diamidodioxydiphenyl-chlorhydrat auskristallisiert.

---

1) Ber. 35, 308 [1902].

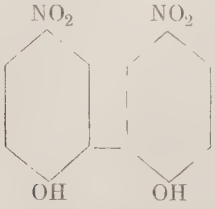
2) Borsche, Ann. 386, 361 [1912].

Dichinon.



1 gr 2, 2′-Dioxy-5, 5′-diamidodiphenyl wurde gelöst in 3,5 gr konzentrierter H_2SO_4 in 75 ccm Wasser, und die Lösung, in Eis gekühlt, zugegeben zu einer Lösung von 1,5 gr Natriumbichromat in 30 ccm Wasser. Das Dichinon fällt aus. Aus Benzol (30—40 ccm Benzol lösen 1 gr) scheidet es sich in schönen glanzenden Blättchen vom richtigen Schmelzpunkt 196° ab.

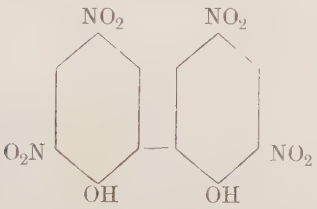
2, 2′-Dioxy-5, 5′-dinitrodiphenyl.



Da die Versuche, Dinitrosodioxydiphenyl mittels Ferricyankalium zu oxydieren, erfolglos blieben, habe ich die Oxydation versucht mit Wasserstoffsuperoxyd. 5 gr Dinitrosodiphenol wurden gelöst in 25 ccm 10 % iger Kalilauge und gekocht mit 75 ccm käuflicher Wasserstoffsuperoxydlösung. Diese Lösung wurde heiss gegossen in eine Mischung von 75 ccm Eisessig und 5 ccm verdünnter Salpetersäure. Beim Erkalten kristallisiert die Dinitroverbindung aus. Ihren Schmelzpunkt kann man nicht

genau beobachten, weil die Substanz sich ganz dunkel färbt; ungefähr zwischen 240 und 250° schmilzt sie. Ebenso geben es Diels und Bibergeil für das Präparat an, das sie durch Nitrieren von o, o′-Diphenol gewannen.

3, 5, 3′, 5′-Tetranitro-2, 2′-dioxydiphenyl und p-Toluolsulfochlorid.



Tetranitrodiphenol stellte ich mir nach den Angaben von Diels und Bibergeil folgendermassen her.

18,6 gr o, o′-Dioxydiphenyl wurden gelöst in 200 ccm Eisessig und versetzt mit 80 ccm konzentrierter Salpetersäure. Die Lösung wurde dann eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Tetranitroverbindung fällt aus; sie wurde umkristallisiert aus Eisessig und bildet dann schöne hellgelbe Blättchen von Schmp. 249°. 12 gr davon wurden mit 12 gr Toluolsulfochlorid und 10 gr Diäthylanilin 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wurde das Reaktionsprodukt abgeschieden. Von diesem Produkte habe ich eine Stickstoffbestimmung gemacht.

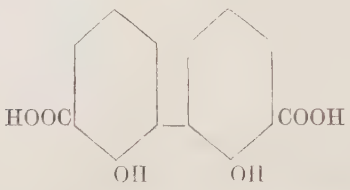
0,1338 gr Subst.: 18,6 ccm N bei 750 mm u. 70°. Das ist ein Stickstoffgehalt von 15,3 %. Tetranitrodioxydiphenyl hat 15,4 % Stickstoff. Es hatte also nicht mit Toluolsulfochlorid reagiert.

3, 5, 3′, 5′-Tetranitro-2, 2′-dioxydiphenyl und PCl_5.

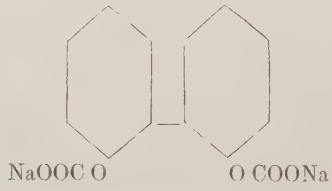
4 gr Tetranitrodioxydiphenyl wurden mit 9 gr PCl_5 gemischt

und auf dem Wasserbade erhitzt nach den Angaben von Jackson und Gazzolo [1]). Dann wurde gekühlt in Eis und Eiswasser zugegeben. Nach dem Abfiltrieren wurde umkristallisiert aus Eisessig. Es schieden sich nur hellgelbe Blättchen von Dioxytetranitrodiphenyl vom Schmp. 249° ab.

Versuche zur Darstellung von 2, 2′-Dioxydiphenyl-3, 3′-dicarbonsäure.



Die Versuche in dieser Richtung blieben alle erfolglos. Erst habe ich über trocknes Phenolnatrium einen Kohlensäurestrom geleitet, bei den Temperaturen, wie sie Gattermann für die Darstellung von Salicylsäure aus Phenol angibt, aber durch Behandeln der Lösung des Retorteninhalts in Wasser mit verdünnter Salzsäure mein Ausgangsmaterial zurückbekommen. Bei meinem zweiten Versuch habe ich den Retorteninhalt, in dem ich diphenylkohlensaures Natrium



vermutete, in einer Bombe auf 245° erhitzt, bekam aber auch

[1]) Am. 23, 384 [1900].

hier mein Dioxydiphenyl zurück. Schliesslich habe ich noch 4 gr Diphenol mit 8 gr Natriumbicarbonat 4 Stunden im Einschmelzerohr auf 245° erhitzt, aber auch ohne Erfolg.

III. Ueber Derivate des p, p'-Dioxydiphenyls.

3, 5, 3', 5'-Tetranitro-4, 4'-dioxydiphenyl.

5,5 gr p, p'-Dioxydiphenyl [1]) wurden gelöst in 200 ccm Eisessig, mit 50 ccm HNO_3 versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es schieden sich gelbe Nadeln von Tetranitro-p, p'-diphenol ab vom Schmp. 222°.

3, 5, 3', 5'-Tetranitro-4, 4'-dioxydiphenyl aus Benzidin.

8 gr Benzidin wurden gelöst in 90 ccm Eisessig und 30 gr konzentrierte Salpetersäure zugegeben. Dann wurde in der Kälte diazotiert mit 6,5 gr Natriumnitrit in 50 ccm Wasser und jetzt auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei fiel die Tetranitroverbindung vom richtigem Schmp. 222° aus.

3, 5, 3', 5'-Tetranitro-4, 4'-dioxydiphenyl-di-p-toluolsulfonester.

[1]) Kunze, Ber. 21, 3333 u. 3532 [1888].

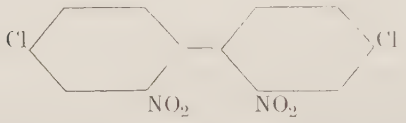
10 gr Tetranitro-p, p′-dioxydiphenyl, 40 gr Toluolsulfochlorid und 20 gr Diäthylanilin wurden zusammen 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure das Reaktionsprodukt abgeschieden. Es schied sich aus Eisessig als gelbliches Pulver vom Schmp. 283° aus. Sein Stickstoffgehalt deutete auf das Vorliegen des erwarteten Disulfonesters hin:

0,2045 gr Subst.: 16,2 ccm N bei 751 mm u. 20°

$C_{26}H_{18}O_{14}N_4S_2$ Ber. N 8,29

Gef. N 8,97

Nitrierung des 4, 4′-Dichlordiphenyls:
2, 2′-Dinitro-4, 4′-dichlordiphenyl



Das erforderliche Dichlordiphenyl gewann ich wie folgt: 46 gr Benzidin wurden versetzt mit 170 gr 23 %iger Salzsäure. Nach dem Verdünnen mit 380 gr Wasser wurde mit einer Lösung von 34,5 gr Natriumnitrit diazotiert. Diese klare Diazolösung habe ich zufliessen lassen zu einer Lösung von 50 gr Kupferchlorür, 500 gr 23 %iger HCl und 200 gr H_2O. Nach mehreren Stunden Stehens bei Zimmertemperatur und nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde abfiltriert und der Rückstand auf dem Wasserbade getrocknet. Diesen Rückstand habe ich in Vacuo destilliert und dann aus Alkohol umkristallisiert. So erhielt ich weisse, bei 148° schmelzende Blättchen von p, p′-Dichlordiphenyl.

2 gr p, p′-Dichlordiphenyl wurden gelöst in 30 ccm Eisessig

und mit 10 ccm konzentrierter HNO_3 (SG 1,4) versetzt; bei einem späteren Versuch mit HNO_3 (SG 1,52). Weiter habe ich p, p'-Dichlordiphenyl zu nitrieren versucht durch direktes Lösen in Salpetersäure vom SG 1,52, dann durch Lösen in konzentrierter H_2SO_4 und Versetzen mit HNO_3 (SG 1,52) und schliesslich durch Lösen in H_2SO_4 (50 % Anhydrid) und Versetzen mit einem Gemisch von H_2SO_4 (50 % Anhydrid) und HNO_3 (SG 1,52); in allen Fällen bekam ich dasselbe Produkt, das aus Benzol in glänzenden, etwas gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 140° kristallisierte und sich bei der Analyse als Dinitroderivat erwies. Es stimmte in seinen Eigenschaften vollkommen mit einem Vergleichspräparat von 2, 2'-Dinitro-4, 4'-dichlordiphenyl überein, das ich nach der Vorschrift von Ullmann dargestellt hatte.

0,1943 gr Subst.: 15,4 ccm N bei 733 mm u. 15°

$C_{12}H_6O_4N_2Cl_2$ Ber. N 8,97

Gef. N 8,95

4, 4'-Dijoddiphenyl.[1])

20 gr Benzidin wurden in Salzsäurelösung diazotiert, in in eine wässrige Lösung von 40 gr Jodkalium eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu bemerken war. Das ausgeschiedene Jod wurde mit H_2SO_3 entfernt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde der Rückstand in Vacuo destilliert und aus Eisessig umkristallisiert. Er kristallisiert in sehr schönen silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 202°.

[1]) Ber. 42, 3 S. 3826 [1909].

4, 4′-Dijoddiphenyl und Salpetersäure.

2 gr Dijoddiphenyl wurden in 3 Teilen in 20 ccm Salpetersäure (SG 1,52) eingetragen; sie lösten sich darin unter lebhafter Erwärmung. Bald begann die Abscheidung eines kristallinischen Niederschlags. Nach einigen Stunden verdünnte ich mit 40 ccm Eisessig und saugte ab. Auf dem Filter blieb ein weisser kristalliner Körper, der sich leicht in Wasser löste und durch seine Reaktionen als Jodsäure erwies. Aus dem Filtrat fällte Wasser nur ein bräunliches, nicht kristallisierendes Harz.

4, 4′-Dicyandiphenyl.

Nach Sandmeyer wurden 50 gr Kupfervitriol gelöst in 200 gr Wasser und auf dem Wasserbade erhitzt. Zugegeben wurde nun eine Lösung von 55 gr KCN in 100 gr Wasser. Dann wurden 18 gr Benzidin diazotiert mit 50 gr konzentrierter HCl, 150 gr H_2O und 16 gr $NaNO_2$ in 80 gr H_2O. Diese Lösung wurde der warmen Kupfercyanürlösung zugesetzt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde der Niederschlag in Vacuo destilliert und dann umkristallisiert aus Alkohol, woraus 4, 4′-Dicyandiphenyl sich ausscheidet in dünnen, etwas gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 234°, wie ihn auch Doebner für sein aus Diphenyldisulfosäure gewonnenes Präparat angibt.

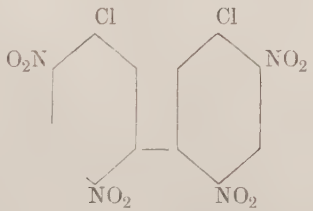
Nitrierungsversuche habe ich nicht anstellen können, weil konzentrierte HNO_3, des Krieges wegen, nicht mehr zu bekommen war.

IV. Derivate des m, m′-Dioxydiphenyls mit beweglichem Chlor.

m, m′-Dichlordiphenyl.[1])

15 gr m-Chlorjodbenzol wurden nach der Vorschrift von Ullmann mit 15 gr Kupferbronze auf 250° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Abdestillieren des Äthers destilliert. Was überging zwischen 300 und 330°, wurde nochmals destilliert, und nunmehr die Fraktion 322-324° gesondert aufgefangen. Beim Abkühlen scheiden sich daraus durchsichtige Kristalle ab von reinem 3, 3′-Dichlordiphenyl, die bei 24° schmelzen.

4, 6, 4′, 6′-Tetranitro-3, 3′-dichlordiphenyl.



Zunächst versuchte ich, die Tetranitroverbindung unter ausschliesslicher Verwendung reiner Salpetersäure in folgender Weise zu gewinnen: 2 gr m, m′-Dichlordiphenyl wurden zugetropft zu 5 ccm HNO_3 (SG 1,52). Es wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann in Eiswasser ausgegossen. Nach dem Abfiltrieren wurde aus Eisessig oder Alkohol um-

[1]) Ann. 332, 54 [1904].

kristallisiert. Es scheiden sich hierbei schöne, schwach gelbbraun gefärbte Kristallnadeln ab, die sich durch ihren Schmelzpunkt (170°) und ihre sonstigen Eigenschaften als Dinitro-m, m′-dichlordiphenyl[1]) erwiesen. Daher wurde ein zweiter Versuch unter veränderten Bedingungen angesetzt. 2 gr 3, 3′-Dichlor-6, 6′-dinitrodiphenyl wurden gelöst in 40 ccm konzentrierter H_2SO_4, versetzt mit 10 ccm HNO_3 (SG 1,52) und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung ausgegossen in Wasser. Nach dem Filtrieren wurde aus Eisessig umkristallisiert. Daraus erhielt ich schöne, schwach gelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 189°, die sich bei der Analyse als die gesuchte Tetranitroverbindung erwiesen.

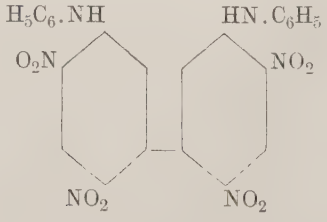
0,1698 gr Subst.: 20,8 ccm N bei 755 mm u. 22°

$C_{12}H_4O_8N_4Cl_2$ Ber. N 13,78

Gef. N 13,86

Man kann sie auf diese Weise natürlich auch direkt aus 3, 3′-Dichlordiphenyl erhalten: 5 gr m, m′-Dichlordiphenyl wurden gelöst in 100 ccm konzentrierter H_2SO_4, versetzt mit 50 ccm HNO_3 (SG 1, 52) und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Wieder wurde in Wasser ausgegossen und umkristallisiert aus Eisessig. Es scheiden sich auch diesmal daraus Blättchen von Tetranitro-m, m′-dichlordiphenyl vom Schmp. 189° ab.

3, 3′-Dianilido-4, 4′, 6, 6′-tetranitrodiphenyl



[1]) F. Ullmann u. W. Russel Forgan, Ber. 34, 3804 [1901].

0,5 gr Tetranitro-m, m′-dichlordiphenyl wurde ohne Lösungsmittel mit 4 ccm Anilin versetzt und $1\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde abgesaugt; ich bekam so nach dem Auswaschen schöne rote Nadeln vom Schmp. 215°, die sich bei der Analyse als eine Verbindung des gesuchten Dianilidotetranitrodiphenyls mit 1 Mol Anilin erwiesen.

0,1926 gr Subst.: 0,4178 gr CO_2, 0,0618 gr H_2O

$C_{30}H_{23}O_8N_7$ Ber. C 59,11 H 3,60

Gef. C 59,16 H 3,59

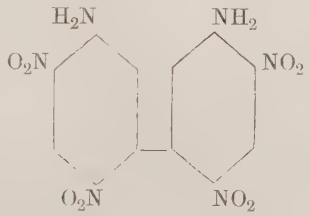
Stickstoffbestimmung:

0,1703 gr Subst.: 24,6 ccm N bei 752 mm u. 20°

$C_{30}H_{23}O_8N_7$ Ber. N 16,10

Gef. N 16,38

3, 3′-Diamido-4, 4′, 6, 6′-tetranitrodiphenyl



1 gr Tetranitro-m, m′-dichlordiphenyl wurde in einer Bombe mit 10 ccm alkoholischem Ammoniak 3 Stunden auf 110° erhitzt. Es bilden sich dabei schöne, rotbraune Kristalle, die vom nicht umgesetzten Dichlortetranitrodiphenyl gereinigt wurden durch Ausziehen mit Eisessig auf dem Wasserbade. Sie schmolzen danach bei 297°.

0,1965 gr Subst.: 40 ccm N bei 752 mm u. 20°

$C_{12}H_8O_8N_6$ Ber. N 23,08

Gef. N 23,09.

LEBENSLAUF.

Am 30. Juli 1882 wurde ich, B. G. B. Scholten, in Terwolde in Holland geboren. Ich besuchte das Gymnasium in Deventer (Holland) das ich in 1903 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Ich widmete mich zuerst dem Studium der Mathematik und Physik, um mich später dem Studium der Chemie zuzuwenden. In Oktober 1912 bestand ich an der Universität in Amsterdam das Kandidaten-examen der Chemie.

Michaëlis 1912 wurde ich immatrikuliert an der Georg-August Universität in Göttingen, wo ich im S.S. 1913 meine beide Verbandsprüfungen bestand und wo ich meine Studiën abschloss.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren:

Amsterdam: Bakhuis Roozeboom, Holleman, Korteweg, Lobry van Troostenburg de Bruijn, van Pesch, Sissingh, Smits, Hendr. de Vries, van der Waals, van der Waals Jr.

Göttingen: Borsche, Kötz, Sielisch, Tammann, Wilke-Dörfurt, Wallach.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu stetem Danke verpflichtet.